

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

000586811

WPI Acc No: 1968-23396Q/196800

Waxing-cleaning compsn contng polymer component

Patent Assignee: PROCTER & GAMBLE CO (PROC)

Number of Countries: 009 Number of Patents: 013

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
NL 6813826	A				196800	B
BE 721384	A				196801	
ZA 6805954	A				196801	
CA 864498	A				197109	
US 3580853	A				197122	
<u>JP 72020635</u>	B				197224	
CH 531041	A				197307	
US 3723325	A				197315	
US 3753916	A				197337	
US 3761417	A				197340	
US 3761418	A				197340	
DE 1792618	B	19770707			197728	
IT 1046452	B	19800630			198035	

Priority Applications (No Type Date): US 67671117 A 19670927

Abstract (Basic): NL 6813826 A

Cleaning compns. (I) formulated so as to leave a solid deposit.
I consist of

II An organic surfactant (i.e. detergent)

III A water soluble cationic nitrogenous polymer, of mol. wt. 2000-3.106, and cationic charge density (i.e. total +ve charge)/monomer unit mol. wt.)> 0.001.

IV A water insol., finely divided powder.

II is pref. an anionic organic surfactant, e.g. a higher alkanol or alkylbenzene sulphonate (q.v. US. 2,477,383). Foaming surfactants, soaps, or other types may be used. II may comprise 2-95% I III may comprise 0.1-10% I,

Various washing and cleaning purposes e.g. for textiles, shampoos.

① Int. Cl. ② 日本分類
C11d 19 F 2
19 F 0

日本国特許庁 ③ 特許公報 ④ 審査出願公告
昭47-20635
④ 公告 昭和47年(1972)6月12日
発明の数 1
(全19頁)

1
 ⑤ 洗浄剤組成物
 ⑥ 特 願 昭43-69973
 ⑦ 出 願 昭43(1968)9月27日
 優先権主張 ⑧ 1967年9月27日 ⑨ アメリカ国 ⑩ 671117
 ⑪ 発明者 ジョン・ジョセフ・バラン・ジュニア
 アメリカ合衆国オハイオ州シンシナチ・メレディス・ドライブ
 1155
 ⑫ 出願人 ザ・ブロクター・エンド・ギャンブル・カンパニー
 アメリカ合衆国オハイオ州シンシナチ・イースト・シックスス・ストリート301
 代理人 井理士 猪股清 外2名

発明の詳細な説明

本発明はこの洗浄剤で洗浄された表面に残留活性もしくは残留特性を付与する能力を改善した洗浄剤組成物に関するものである。特に本発明は水に不溶性もしくはほとんど溶解しない微粒子状物質およびある種のカチオン性ポリマーとを含んでいる洗浄剤組成物に関するものである。そしてこのカチオン性ポリマーはこの洗浄剤組成で洗浄された表面上にこの微粒子状物質が析出しそして維持されるのを増進させるよう働くものである。

本発明の分野はシャンプー(液状およびクリーム状)、洗たく用および皿洗い用洗浄剤(粒状および液状)、および個人用浴用棒状石ケンなどを包含する洗浄剤組成物である。

洗浄剤で洗浄された表面上に残留物が幾らか強るようとする目的で、種々の水に不溶性の微粒子状物質が洗浄剤生成物中に混合してきた。たとえば、微粒子状ふけ止め剤(antidandruff agents)を含んでいるシャンプー組成物が開発

されてきたが、このものは洗髪のあいだに髪および頭皮上に微粒子状試剤を析出させ維持するよう働く。すすぎの後でもこの析出した微粒子状試剤の充分量が残留し、洗われた髪および頭皮にある程度の残留抗菌活性(residual antimicrobial activity)を付与する。このようなふけ止めシャンプー組成はたとえば1966年2月22日に許可されたKarsten, TaylorおよびParranによる米国特許第3236733号中に明らかにされている。

また微粒子状抗菌物質は種々の洗たく用洗浄剤および個人用の浴用棒状洗浄剤中に用いられており、そのもので洗われた繊物あるいは皮ふの表面上に残留抗菌活性を付与している。このような製品はRellerおよびJordanによつて、1964年5月26日に許可された米国特許第3134711号および1966年6月14日に許可された米国特許第3256200号中に明らかにされている。

遮光剤(sunscreens)、繊物の光沢剤、および漂白剤のようないろいろのそのほかの水に不溶性もしくは難溶性の微粒子状物質が洗浄剤組成物中に用いられており、そしてそれらの活性に関しては洗われた表面上への微粒子の析出および維持に依存している。

適当に用いられている効果的な洗浄剤組成物はその本来の性質によつて、洗浄された表面上への微粒子物質の保持を最小にしようとする傾向があることは明らかである。このようにして、このような洗浄剤組成物中に存在する微粒子の単に比較的少量部分のみが洗浄された表面をすくいだ後に実際に残留しているだけである。抗菌剤およびそのほかの微粒子状試剤の活性度はそれを適用した表面の上に析出して保持された微粒子物質の量にある程度関連を有するので、このような微粒子の析出を増進し及び(又は)その保持を推進させる手段は、一定水準の活性度を達成するのに必要な組成物中の物質量を減少させるようになるか、も

3
CHIPS-4種類

しくはこの微粒子の一定濃度で達成し得る活性度を増加させるようになる。

約2000から約3000000の範囲内の分子量を有しそして水溶液中で0.001より大きいカチオン電荷密度(cationic charge density)を有するようなある種の水溶性のカチオン性窒素含有ポリマーが洗浄剤で洗浄された表面上にその洗浄剤組成物中に含有された水に不溶もしくは難溶性の微粒子状物質の析出と保持とを増進せしめるということが見出された。この現象が起る機構は充分に理解されないのだが、何らかの方法でその包合された粒子上にポリマーが自分自身で被覆するかもしくは附着して、その粒子に真の陽電荷を与えて、その陽電荷が一般に負電荷された洗浄された表面に対してその15

その粒子の親和力を増加させているものと信じられている。

それゆえ、本発明の第1の目的はその洗浄剤で洗浄された表面に残留活性もしくは特性を与える能力の改善された洗浄剤組成物を提供することである。

本発明の第2の目的は洗浄された表面上に析出されそして残留されるような水に不溶性もしくは難溶性の微粒子状物質を含んでいる改良された洗浄剤組成物を提供することである。

本発明の第3の目的は、その洗浄剤組成物を洗浄された表面上に洗浄剤組成物から微粒子状物質の析出およびその物質の保持を増進させための方法を提供することである。

これらの目的およびそのほかの目的は以下の詳細な記述から明らかとなるだろう。

本発明の洗浄剤組成は(1)有機表面活性剤(表面活性剤(surface active agent)すなわち洗浄剤化合物);(2)約2.0-0.0から約3.0-0.0-0.0-0.0の範囲内の分子量を有し、そして以下に定義されるように水溶液中で0.001以上のかチオン電荷密度を有する

よろくななくとも1種類の水溶性カチオン性窒素含有ポリマーおよび(3)この物質が附着する表面に必要な残留特性を与えることのできるような水に不溶もしくは難溶性の微粒子状物質)とから成つてゐる。

その工程の面において、本発明は微粒子状物質を含んでいる洗浄剤組成物で洗浄した表面上における微粒子状物質の析出と保持とを増進させるた

めの方法であり、そして本発明は約2000から約3000000の範囲内の分子量を有し、そして後述するように水溶液中で0.001以上のカチオン電荷密度を有している水溶性カチオン性窒素含有ポリマーと前記微粒子状物質とを均一に混合することおよびその混合物を洗浄剤ベース中に混合することから成つている。

ここで用いられている語としてポリマーの「カチオン電荷密度」とはポリマーが構成されている10モノマー単位上の陽電荷の数と前記モノマー単位の分子量との比、すなわち、

$$\frac{\text{カチオン電荷密度}}{\text{モノマー単位分子量}} = \frac{\text{陽電荷の数}}{\text{モノマー単位分子量}}$$

に関するものである。このカチオン電荷密度とポリマー分子量との積が与えられたポリマー鎖上の陽電荷活性点の数を決定する。

本発明の組成物で用いることのできる有機表面活性剤はアニオン性、両性、極性ノニオン性、ブリオシ性、双生イオニン性もしくはカチオン性のものである。この表面活性剤は重量比で全組成物の約2%から約95%までを構成していてよい。アニオン性有機表面活性剤は一般に本発明の目的

のために好ましいものである。適当なアニオン性表面活性剤にはその分子構造内に約8個から約

2-0個の炭素原子を含むアルキル基およびスルホ

ン酸もしくは硫酸エターテル基を有しているような

有機硫酸反応生成物の水溶性塩類が含まれている。

このような表面活性剤はアルキル硫酸ナトリウムガリウムおよびアルキル硫酸トリエタノールアミン、特に臓脂もしくはヤシ油グリセリドの還元

によって製造された高級アルコールの硫酸化によつて誘導されたもの;アルキルベンゼンスルホ

酸ナトリウムもしくはカリウム、特にアルキル基が9個から約15個の炭素原子を含んでいるよう

な、Günther等による1949年7月26日に認可された米国特許第2477383号中に記載

された型のもの;アルキルクリセリルエーテルスルホン酸ナトリウム、特に臓脂およびヤシ油から得られた高級アルコールのこれらエーテル類;ヤシ油脂肪酸モンゴリセリド硫酸およびスルホン酸

ナトリウム;1モルの高級アルコール(すなわち

臓脂もしくはヤシ油アルコール類)と約3モルの

5

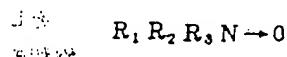
エチレンオキサイドとの反応生成物の硫酸エステルのナトリウム塩類；および脂肪酸とサルコジン（sarcosine）との縮合生成物の水溶性塩類、たとえばトリエタノールアミンN-アシルサルコジネート。このアシル基はヤシ油脂肪酸から誘導されている、を包含している。

好ましい高密度泡の立つ型の（high sudsing type）アニオン性有機表面活性剤は本発明のシャンプーの実施態様として用いられる。このように、上に記述されたようなアルキルグリセリルエーテルスルホネート、N-アシルサルコジネート、およびアルキルエーテルエチレンオキサイドサルフェートは特別優位に用いられている。これらのおよび前記の表面活性剤はそれらのナトリウム、カルシウムもしくは低級アルカノールアミン（たとえばモノー、ジー、およびトリエタノールアミン）塩類の形で用いられる。

従来からの石ケンもまた本発明の目的のために使用し得るアニオン性表面活性剤である。適している石ケンにはヤシ油、大豆油、ヒマシ油もしくは獸脂で造られた脂肪酸の水溶性塩類、たとえばナトリウム、カリウム、および低級アルカノールアミンが含まれる、そして合成的に造られた脂肪酸も用いられてよい。

極性ノニオン性表面活性剤は単独でもしくはアミニオン性および（又は）両性の表面活性剤と混合して用いることができる。この種の表面活性剤はアニオン性洗浄剤の泡立ち特性および洗浄効率を増強するような働きをする。「極性ノニオン性表面活性剤」は親水性基が2つの原子間における半極性結合、たとえばN→O, P→O, As→O、およびS→O（矢印は半極性結合の一般的な表示である）を含んでいるような表面活性剤を意味している。この2つの直接結合された原子間には電荷の分離があるが、しかし表面活性剤分子は真的電荷を有さずそしてイオン化解離しない。

本組成物中において用いるため的好ましい極性ノニオン性表面活性剤は一般式



のアミニオン化物である、ここにR₁は約10～15個の炭素原子を有するアルキル、アルケニル、もしくはモノヒドロキシアルキル基であり、R₂およびR₃はメチル、エチル、プロピル、

6

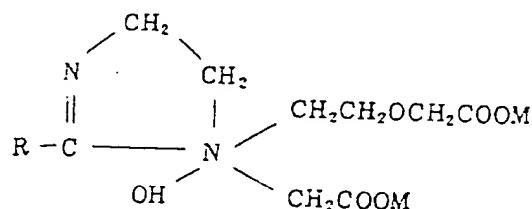
エタノール、もしくはプロパンノール基である。特に好ましいアミニオン化物はドデシルジメチルアミノオキサイドである。

そのほかの用い得るノニオン性表面活性剤は一般式



を有するフオスファインオキサイドである、ここにR₁は10～18個の炭素原子の鎖長範囲のアルキル、アルケニルもしくはモノヒドロキシアルキル基であり、R₂およびR₃はおのおのの1～3個の炭素原子を含むアルキルもしくはモノヒドロキシアルキル基である。好ましいフオスファインオキサイドはドデシルジメチルフオスファインオキサイドである。

適当な両性表面活性剤にはアルキルベータイミノジプロピオネート、RN(C₂H₄COOM)₂；アルキルベーターアミノプロピオネート、RN(H)C₂H₄COOM；および一般式



を有する長鎖イミダゾール誘導体が含まれる。

上記の式のいずれにおいても、Rは約8～約18個の炭素原子を含む非環式親水性基であり、そしてMはアニオンの電荷を中和するためのカチオンである。たとえばナトリウムやカリウムのようなアルカリ金属とアンモニウムおよび置換アンモニウムカチオンである。特定の用い得る両性表面活性剤にはラウロイルーシクロイミジニウム-1-エトキシエチオニツク酸-2-エチオニツク酸のジナトリウム塩、ドデシルベーターアラニン、および2-トリメチルアミノラウリル酸の分子内塩が含まれる。双生イオンとしては、アルキル基が約12～約18個の炭素原子を含むアルキルジメチルアミノアセテートのような置換ペタインもまた用いられ得る。この種の双生イオンの幾つかの例は1964年10月20日に認可された

カナダ特許第696355号中に述べられている。

本発明による特に好ましいシャンプー組成物は重量比で全組成物の約8～約30%の濃度の非石ケン性アニオン有機表面活性剤を含む。

ノニオン性およびカチオン性表面活性剤は本発明の目的のためには好ましいものではないのだが、それにもかかわらず、洗浄された表面上への量粒子状物質の析出と維持に関してのカチオン性ポリマーの優れた効果を実際上そんなに減少させることなしに用いることができる。ノニオン性表面活性剤は有機疎水性化合物とアルキレンオキサイド（本来親水性）との縮合によって生成された化合物として記述されてよい。そしてこの有機疎水性化合物は事実上脂肪族もしくはアルキル芳香族のものであつてよい。技術に精通した者にはよく知られているように、ある特定の疎水性基との縮合のために必要な親水性もしくはポリオキシアルキレン基の長さは容易に調節することができ、親水性元素と疎水性元素との間の必要な程度のバランスを有している水溶性化合物を生ずることができる。

たとえば、良く知られているノニオン性表面活性剤は「ブルロニンク」("Pluronic")という商標で市場で入手し得るものである。これらの化合物はプロピレングリコールとプロピレンオキサイドの縮合によって形成された疎水性ベースとエチレンオキサイドとの縮合によって生成される。もちろん、この分子の疎水性部分は水に不溶性を示す。この部分の分子量は950～4000程度である。この疎水性部分へのポリオキシエチレン基の附加は全体として分子の水への溶解度を増加する傾向がある。液状生成物はポリオキシエチレン含量が縮合生成物の全重量の約50%の点まで得られる。

また、適当なノニオン性表面活性剤にはアルキルフェノールのポリエチレンオキサイド縮合物、たとえば、アルキル基中に直鎖もしくは側鎖のいずれかで約6～12個の炭素原子を含んでいるアルキルフェノールとアルキルフェノールの1モル当たり10～25モルのエチレンオキサイドに等しい量のエチレンオキサイドとの縮合生成物が含まれる。このような化合物中のアルキル置換基はたとえば重合したプロピレン、ジイソブチレン、オクタン、もしくはノナンから誘導されてよい。

その他の適当なノニオン性表面活性剤はブロビレンオキサイドとエチレンジアミンとの反応によって生成する生成物とエチレンオキサイドとの縮合によって誘導される。またここに、疎水性元素と親水性元素との間の必要なバランスに依存して、一連の化合物が製造される。たとえば、ニチレンジアミンと過剰のブロビレンオキサイドとの反応生成物で構成された疎水性ベースとエチレンオキサイド基との反応に由来し、そして約40～80%のポリオキシエチレン含量の化合物（約5000～約11000の分子量）が満足なものである。そしてこの疎水性ベースは2500～3000程度の分子量を有しているものである。

さらに満足すべきノニオン性表面活性剤には直鎖もしくは側鎖のいずれかで8～18個の炭素原子を有する脂肪族アルコールとエチレンオキサイドとの縮合生成物を包含している。その1例はヤシ油アルコール1モル当たり10～30モルのエチレンオキサイドを有し、そのヤシ油アルコール部分が10～14個の炭素原子を有しているようなもののヤシ油アルコール／エチレンオキサイド縮合物である。

本発明の組成物中で用いられるカチオン性表面活性剤にはジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ココナツアルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジココナツアルキルジメチルアンモニウムクロライド、セチルビリジニウムクロライド、およびセチルトリメチルアンモニウムプロマイドが包含される。

いままでに示されたように、本発明の組成物は約2000から約30000の範囲にある分子量と水溶液中で0.001以上のカチオン性電荷密度とを有している水溶性カチオン性窒素含有ポリマーとして包含される。

本発明を実施するに際し用いられる水溶性カチオン性窒素含有ポリマーは分子構造の少なくとも30%が1個もしくはそれ以上の第4級アンモニウム基を含むモノマー単位で構成されておりそしてその残りのある部分がモノエチレン状不飽和モノマー基から誘導された第4級化ポリマー単位(quaternized polymeric units)から構成されているようなものを包含している。この4級化の程度は約0.001以上のカチオン電荷密度を与

えるのに充分なものでなければならない。このようなポリマーには、たとえば、第4級化ポリビニルイミダゾール、第4級化ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート)、第4級化ポリ(ジエチルアミノエチルメタクリレート)、第4級ポリ(P-ジメチルアミノメチルスチレン)および1967年4月11日に認可されたLangによる米国特許第331373⁴号に明らかにされたもののうち約2000から約3000000の範囲内の分子量を有するすべてのものが含まれる。

なおここに使用し得るその他の型の水溶性カチオン性ポリマーは次のようなものである。

1. その置換された舞本グルニーの部位より

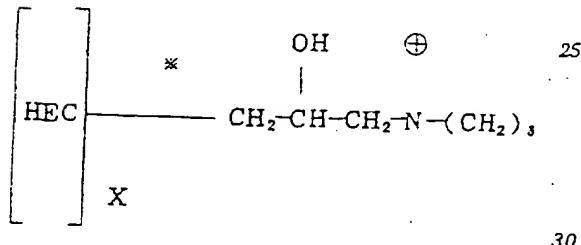
0.7モルのエピクロロヒドリンと0.7モルのトリメチルアミンとの反応生成物とヒドロキシエチルセルロース(1.3のヒドロキシエチル基での置換度を有するもの)との反応によつて生成されたポリマーのような水溶性第4級窒素置換セルロースエーテル誘導体、そのポリマーは0.002のカチオン電荷密度および約200000から230000の範囲の分子量を有している。このポリマーは次的一般構造式を有している：

ればならない。

上記の第4級アンモニウム一置換ポリマーが
そこから製造されるセルコースエーテル誘導体
の好ましいものには水溶性ノニオン性低級アル
キルもしくはヒドロキシアルキル置換物のよう
なものが含まれる。このような誘導体はメチル
セルロース、エチルセルロース、およびヒドロ
キシエチルセルロースを含む。

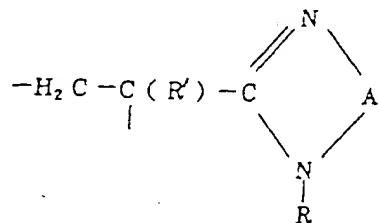
本発明の目的のために特に有効な第4級アンモニウム一置換セルロースエーテル誘導体はJR-I Lという略号で米国ユニオンカーバイド社から入手することができる。このポリマーは100000から1000000の範囲内の分子量と0.005のカチオン電荷密度を有している。

2. 「プリマフロック (Primalfloc) C-3」
という商品名で米国ロームアンドハース社から
入手し得る水溶性直鎖ポリアミド。このポリマー
は約30000から80000の範囲内の分子量およびpH 7.0の水溶液中で0.001以上
のカチオン電荷密度を有し、そして次の一般式
の単位を少なくとも50モル%含んでいる。



* ヒドロキシエチルセルロース。

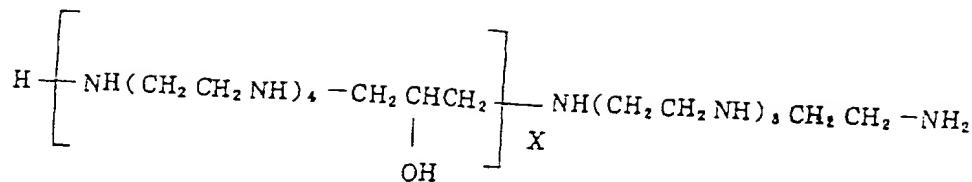
もちろん、ヒドロキシエチルセルロースは種々の程度のヒドロキシエチル置換されたヒドロキシエチル-置換無水グルコースから成つて、35%である。この物質は G 100r らによって Ind, Eng, Chem, 42, 2150 (1950) に充分に記述されているようにエチレンオキサイドとアルカリセルロースとの反応によつて製造される。第4級窒素含有基での置換の度合いは 0.001~40% 以上のカチオン電荷密度を与えるのに充分なものでなければならず、そして置換ヒドロキシエチルセルロースポリマーの分子量は約 2000 から 300000 の範囲内にあるものでなけ



ここに A は結合した 2 個の N 原子との間の鎖中にわたつて少なくとも 2 個の炭素原子を有している ($C_2 - C_3$) - アルキレン基であり、R と R' はおのおの水素もしくはメチルである。これらの製造方法と同様にここに使用し得るこのポリマーおよび関連ポリマーは 1966 年 1 月 29 日に認可された米国特許第 3288707 号中に充分に記述されている。

3. ナルコ(Nalco) 600 およびナルコライト(Nalcolyte) 605 の商品名で米国ナルコケミカル社(Nalco Chemical Company)から商業的に入手し得るテトラエチレンベンタミンとエピクロロヒドリンの水溶性ポリマー。このポリマーは次の一般式を有する。

11



ここに X は 7.4 A (23.3°C) で 21 ~ 24 センチボイズの粘度を有するポリマーを生成するのに充分な大きさの整数である。これらのポリマーは約 2000 から 3000000 の範囲内¹⁰ の分子量および pH 7.0 の水溶液中で 0.001 より大きなカチオン電荷密度を有している。

4. 米国カルゴン社(Calgon Company)から
市販で入手し得るコアギュラントエード
(Coagulant Aid) #225。この製品は約15
30000から300000の範囲内の分子
量およびpH7.0の水溶液中0.001以上のカチオ
ン電荷密度を有している水溶性の窒素含有ポリ
マーである。

コアギュラントエード #225 はエピクロル 20
ヒドリンで鎖長を延長した縮合ポリエチレンア
ミンであつて、たとえば下記のようにしてつく
られる：

1ℓフラスコに攪拌機、退流凝縮器、温度計
および添加コートをとりつけ、232gの「アミンE-100」を導入した。これはダウケミカル社の製品で、約10%のテトラエチレンペタミン、約40%のペンタエチレンヘキサミン、約20%の五化ポリアルキレンポリアミン、および約10%のポリアルキレンポリアミン（鎖長がペンタエチレン以上で、主としてヘキサエチレンヘプタミンおよびヘプタエチレンオクタミンからなる）を含むものである。

250gの水を加えて、溶液を加熱還流したこの溶液に、適当な速度で60g(0.6モル)のエチレンジクロリド(EDC)を加えた。EDCの添加速度は、注意して調節して、過剰の未反応EDCができるだけ少なくなるようにした。EDC添加完了後、反応混合物を100-110℃の温度に1時間保持した。この時点での反応生成物は、「ブレボリマー」である。

上記のようにしてつくつた「プレポリマー」を80℃に加熱し、37g(0.4モル)のエビクロルヒドリン(ECH)の滴下を開始した。

添加中は、温度が 90℃ を越えないようにした。
添加完了後、反応混合物を 100℃ に 30 分間
保持した。生成重合体は活性率 57.5%、粘度
2000 cp であった。

5. カルゴン社から市販で入手し得るコンダクティブポリマー(Conductive Polymer) #261。この製品は約30000から300000の範囲内の分子量およびpH 7.0の水溶液中で0.001以上のカチオン電荷密度を有する水溶性の窒素含有ポリマーである。

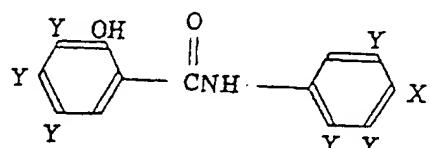
コンダクティプポリマー#261はたとえば
平均分子量50000のポリ(N-N-ジメチ
ル-3・5-メチレンビペリジニウム・クロリ
ド)である。

もしここで用いられたカチオン性ポリマーの分子量が約2000以下であるならば粒子析出を実質的に増進させることは起らない。最善の結果は約30000から約1000000の範囲内の分子量を有するポリマーで得られる。

カチオン性ポリマーは重量比で約0.1%から約1.0%の範囲内の濃度、好ましくは重量比で約0.25%から約4.0%、で用いてもよい。本発明の洗浄剤組成物中で用いたカチオン性

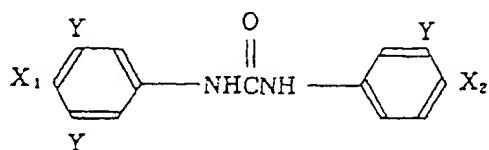
物質は約 0.2 ミクロンから約 50 ミクロンの範囲内の平均粒子直径を有しそして水に不溶性もしくは難溶性の抗菌剤、遮光剤、着色光沢剤、および洗浄後に快適な皮膚感を与える種々の物質を含有することが望ましい。これらの微粒子状物質は洗净された表面上への析出と維持に依存してそれらに意図された効果をあらわす。

その析出および維持が上述されたカチオン性ボリマーによつて増進させられている微粒子状抗菌物質には、たとえば(a)次の一般式を有する置換シリカルアニリド、

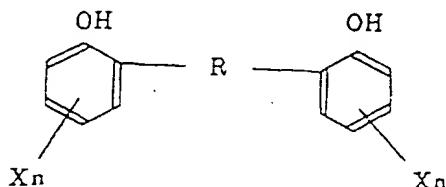


13

ここにXは水素もしくはハロゲンそしてYは水素、ハロゲンもしくはトリフロロメチル；(b)次の一般式を有する置換カルバニリド、



ここにYは水素、ハロゲン、もしくはトリフロロメチル、X₁はハロゲンもしくはエトキン、X₂は水素もしくはハロゲン；(c)次の一般式を有する置換ビスフェノール、



ここにXはハロゲン、nは1～3の整数、R₁は1～4個の炭素原子を有するアルキレン基もしくは二価の硫黄；そして(b)は(a)、(b)、および(a)の混合物、を含んでいる。

上記(a)に含まれるサリチルアニリドには3・4'・5-トリプロモサリチルアニリド；5-プロモサリチル-3・5-ジ(トリフロロメチル)アニリド；5-クロロサリチル-3・5-ジ(トリフロロメチル)アニリド；3・5-ジクロロサリチル-3・4-ジクロロアニリド、および5-クロロサリチル-3-トリフロロメチル-4-クロロアニリドが含まれる。ここにおいて用いるその他のおよびこれらのサリチルアニリドは1955年3月1日に認可されたBindlerとModelによる米国特許第2703332号中に明らかにされている。

上記(b)の好ましいカルバニリドには3・4・4'・トリクロロカルバニリド；3-トリフロロメチル-3'・4・4'-トリクロロカルバニリド；3・3'-ビス(トリフロロメチル)-4-エトキシ-4'-クロロカルバニリド；および3・5-ビス(トリフロロメチル)-4-クロロカルバニリドが含まれる。

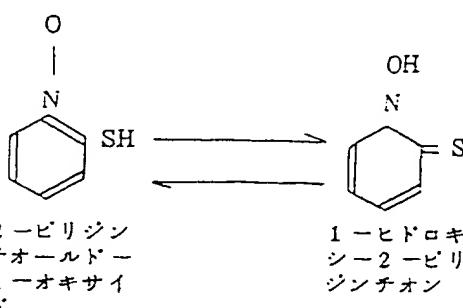
Rがアルキレン基を示しているような上記(c)中

14

の化合物は1950年12月26日に認可された米国特許第2555077号中によく記述されている。上記(c)の一般的種類の好ましい化合物はビス(5-クロロ-2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3・5-ジクロロ-2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3・5・6-トリクロロ-2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3・5-ジクロロ-2-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(3・5・6-トリクロロ-2-ヒドロキシフェニル)サルファイド、およびこれらの混合物のような構造的配置において対称であるものである。

本発明において用いいるのに適している附加的抗菌化合物はN-トリクロロメチルカブト-4-シクロヘキセン-1・2-ジカルボキシイミドおよびN-(1・1・2・2-テトラクロロエチルスルフエニル)-シス-4-シクロヘキセン-1・2-ジカルボキシイミドである。

この中で用いられる好ましい抗菌剤(anti-bacterial agents)は互変異性型の次のような構造式を有する2-ビペリジンチオール-1-オキシドの塩であり、硫黄はビペリジン環の2の位置に結合している：



上記化合物の重金属塩は難溶性で高度の抗菌活性を有している。好ましい塩には亜塩、カドミウム、錫およびジルコニウムの2-ビペリジンチオール-1-オキサイドが含まれる。

上記抗菌物質の組み合せもまた有利に用いられることができる。このような組み合せは1966年10月25日認可された米国特許第3281366号中に示されている。

これらの抗菌性化合物は約0.2ミクロン～約30ミクロンの範囲内の平均粒子サイズを有する微粒子状で用いられる。用いられる抗菌剤の量は

15

重量比で約0.1～約1.0%の範囲、好ましくは約0.5～約2.0%の範囲である。

頭髪および頭皮の洗浄に特に適している本発明にしたがう好ましい抗菌性洗浄剤組成物は非石ケンアニオン性、極性ノニオン性、両性もしくは双生イオン性の表面活性剤を重量比で約1.0～約3.5%；約0.001以上のカチオン電荷密度および約30000～約100000の範囲内の平均分子量を有する水溶性カチオン性窒素含有ポリマーを重量比で約0.25～約2.0%；微粒子の水に不溶性もしくは難溶性抗菌剤物質を重量比で約0.5～約2.0%；および残余を実質上水から成っている。

本発明による洗浄剤組成物は技術的によく知られた方法で製造されることができる。しかしながら、今までに示したように、特に良好な結果はカチオン性ポリマーと微粒子状物質が第1の工程において均一に混合され、次いでその混合物が表面活性剤の水溶液もしくはスラリーに加えられる時に得られる。もしポリマー状成分および微粒子状物質が別々に表面活性剤に加えられるならば、ポリマーによって影響される析出と維持の増進の程度はやや減少する。

前述の成分のおおのはさらに加えて、エタノールのような有機溶媒：カルボキシメチルセルロース、マグネシウムアルミニウムシリケート、ヒドロキシエチルセルロースもしくはメチルセルロースのようなシックナー；香料；エチレンジアミン四酢酸四ナトリウムのような金属イオン封鎖剤；およびステアリン酸亜鉛もしくはステアリン酸マグネシウムのような乳化剤を含んでいる水溶性ビヒクル中に混合される、そしてこれらのものは製品の外観や化粧品特性を強調するのに有用である。

石ケン泡ブースター(suds boosters)としてのココナツツアシルモノーもしくはジーエタノールアミド、および塩化ナトリウムや硫酸ナトリウムのような強イオン化塩が好都合に用いられる。

本発明にしたがつてカチオン性ポリマーおよび微粒子状物質を含んでいる化粧用洗浄剤もしくは棒状石ケンは石ケンもしくは非石ケン合成洗浄剤をベースにしてよい、そしてまた製品の性能や外観を改良するために種々の補薬(adjvant)を含んでもよい。このような補薬の例には化粧品特

16

性を改良するための遊離脂肪酸もしくはコールドクリーム、香料、樟の組織を改良するための不溶性石ケン、着色剤およびその他のものを含んでいる。

本発明によるカチオン性ポリマーおよび微粒子状物質を含んでいるペーデューティ洗たく用洗浄剤の場合には、この洗浄剤は粒状、フレーク状、液状もしくは錠剤であつてよくそしてまた洗浄剤および無機もしくは有機のビルダー化合物(1964年12月1日に認可されたDiehlによる米国特許第3159581号中に明らかにされているようなもの)に加えて、製品をさらに効果的にもしくはさらに魅力的にするような少量の補薬物質を含んでいてよい。以下に実施例を通して記述する。

15 ベンゾトリアゾールもしくはエテレンチオ尿素のような汚れ防止剤(tarnish inhibitor)もまた約2%までの量で加えられてよい。本発明の組成物において本質的なものではないが、螢光剤、香料および着色剤も約1%までの量で加えられてよい。水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのようなアルカリ性物質もしくはアルカリを必要な時には補足のpH調節剤として少量加えてよい。また適當な添加剤として光沢剤、硫酸ナトリウム、および炭酸ナトリウムもある。

また一般に腐食防止剤も加える。可溶性ケイ酸塩は高度に効果的な禁止剤であり、約3%から約8%の程度で本発明のある種の処方に加えられてよい。 $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ の重量比が1.0:1から2.8:1であるようなアルカリ金属、好ましくはナトリウムもしくはカリウム、のケイ酸塩が用いられると都合がよい。この比におけるMはナトリウムもしくはカリウムに相当する。 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ の比が約1.6:1から2.45:1であるケイ酸ナトリウムは経済的にも効力の点からも特に好ましい。

造り上げられた液体洗浄剤を提供する本発明の実施態様において、時々ハイドロトロピック剤(hydrotropic agent)が必要なことが見出された。適當なハイドロスロープはトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、およびキシレンスルホン酸の水溶性アルカリ金属塩である。好ましいハイドロスロープはトルエンスルホン酸のカリウム塩もしくはナトリウム塩である。もし必要ならばこのハイドロスロープ塩は約1%から約1.2%程

17

度加えられてよい。ハイドロトロープは従来必要と思われてなかつたが、低温におけるその均質性を保持しているような生成物の製造を含む何らかの理由でもし必要ならば加えられてよい。

ここにそして以下の実施例において用いられる

「ココナツツアルキル」の語は以下の大体の鎖長分布；2%—C₁₀、66%—C₁₂、23%—C₁₄および9%—C₁₆；を有するココナツツアルコールの中途馏分から誘導されたアルキル基に関するものである。誘導されたココナツツ油として指定されたその他の化合物は未分離ココナツツ油もしくはその脂肪酸をベースにしたものである。

以下の実施例は本発明の幾つかの洗浄剤組成物を説明するものである。

実施例 I

シャンプー組成物を以下の組成を有するように製造する：

	<u>重量部</u>
ココナツツアルキルグリセリルエーテルスルホン酸ナトリウム(約23%ジグリセリルと残余は实际上モノグリセリル)	25.0
獸脂アルキルグリセリルエーテルスルホン酸ナトリウム(約23%ジグリセリルと残余は实际上モノグリセリル；獸脂アルキルは实际上飽和獸脂アルコールに相当し、約2%—C ₁₄ 、32%—C ₁₆ および66%—C ₁₈ を含む)	3.0
塩化ナトリウム	6.7
硫酸ナトリウム	3.3
N-ラウロイルサルコジネートナトリウム	3.8
N-ココナツツアシルサルコジン	1.2
ココナツツ脂肪酸のジエタノールアミド	2.0
アセチル化ラノリン	1.0
香 料	0.4
着色 剤	0.04
亜鉛2-ピリジンチオール-1-オキサイド*	2.0
JR-1 L**	0.5
水	残余

18

* 平均粒子サイズ2ミクロン。
** さきに述べたように1000000～1000000の分子量と0.05のカチオン電荷密度とを有する第4級アンモニウム置換セルロースニーテル誘導体。

亜鉛ピリジンチオンとJR-1 Lとは均一に混合され、加えられて、そして組成物の残余分と均一に混合される。そのようにして生成した生成物は優れた化粧性およびぶけ防止特性を有する安定なクリームである。この組成からの亜鉛ピリジンチオンの析出の程度はカチオン性ポリマーを含んでないこと以外同一の処理での生成物で得られる析出の程度よりはるかに大きい。この組成物で洗われた表面の残留抗菌活性はポリマーの入らない对照生成物で洗つた表面に比較して著しく大きい。

実施例 I の組成物と同じ組成だが、亜鉛ピリジンチオール-1-オキサイドの代りに粒子直径5ミクロンの3・4・4'トリクロロカルバニド；20.3・4'・5-トリプロモサリチルアニド；4・4'ジクロロ-3-(トリフロロメチル)カルバニド；およびビス(2-ヒドロキシ-3・5・6-トリクロロフェニル)メタン、および粒子径6.5ミクロンのN-トリクロロメチルカブト-4-25-シクロヘキセン-1・2-ジカルボキシミドおよびN-(1・1・2・2-テトラクロロエチルスルフエニル)-シス-1-4-シクロヘキセン-1・2-ジカルボキシミドをそれぞれ含んでいる組成物を調製し、カチオン性ポリマーを含まないこと以外は同じ化合物を含んでいる对照用組成物と比較した。カチオン性ポリマーの存在下におけるこれら組成物の析出と維持の程度は对照用組成物で附着したものよりも著しく大きいことが見出された、そして残留抗菌活性における相対的増大はこの組成物で洗われた表面上において観測されている。

実施例 II

本発明によるもう1つの抗菌性洗浄剤処方は以下のようなものである。

19

20

トリエタノールアミンココナツアル
キルサルフェート

ココナツアルキルジメチルアミンオ
キサイド

ココナツ脂肪酸のモノエタノールア
ミド

エタノール

水溶性のカチオン性ポリマー☆

カドミウム 2-ビリジンチオール-1
-オキサイド(平均粒子サイズ 3.0 ミ
クロン)

NaOH で pH 8.5 に調節された水 残余

☆ ヒドロキシエチル基での置換の度合いか
1.3 であるようなヒドロキシエチルセルロ
ースとその置換された無水グルコース単位
当り、0.7 モルのトリメチルアミンと 0.7
モルのエピクロロヒドリンとの反応生成物
とを反応させることで生成された第4級窒
素含有の置換セルロース導体で、このポ
リマーは 200000 ~ 230000 の分
子量と 0.002 のカチオン電荷密度とを有
している。

本組成物は優れた抗菌特性を有しとして使用に
際しそれで洗われた表面に持続性の抗菌活性を与
える。アミンオキサイドは全部もしくは一部分を
ココナツベータ-イミノジプロピオネートジナ
トリウム；ラウロイルシクロイミジニウム-1-
エトキシエチオニック酸-2-エチオニック酸ジ
ナトリウム；もしくはドデシルアンモニオアセテ
ードで置き換えてよく、実際上等しい結果を得る。
本発明によるその他の組成物は以下のようなも
のである。

重量部

10.0

10.0

5

10.0

0.75

10

0.25

15

20

25

20

35

実施例 II

ふけ防止シャンプーとして用いるのに適してい
る液状洗浄剤組成物が以下のように処方されてい
る：

重量部

20.0

4.5

0.9

0.23

0.8

0.008

1.0

0.5

残余

トリエタノールアミンココナツアル
キルサルフェート

ココナツ脂肪酸のモノエタノールア
ミド

マグネシウムアルミニウムシリケート
メチルセルロース

香 料

15 染 料

亜鉛 2-ビリジンチオール-1-オキ
サイド*

ブリマフロック C-3 ***

20 水

* 平均粒子径 1.5 ミクロン。

** さきに限定したように、30000 ~
80000 の分子量と pH 7.0 の水溶液
中で 0.001 以上のカチオン電荷密度を
有する水溶性直鎖ポリアミド。

通常の方法で用いられている際には本組成物は
実質的に優れたふけ防止効果を提供している。本
製品でシャンプーをした後での毛髪および頭皮上
への微粒子状亜鉛ビリジンチオの析出と維持の
程度はポリエチレンイミン/エチレンオキサイド
反応生成物を含んでいない同様の組成で造成され
るよりも非常に優れている。

本発明のように処方される；

35

21

22

実施例

	IV	V	VI	VII	VIII	X	XI
ココナツツアルキル(エト キシ) ₃ 硫酸ナトリウム	20						
ラウロイルサルコジン酸ナ トリウム	2.5	5	10				
ドデシルベンゼンスルホン 酸ナトリウム		10				2.5	
2-トリメチルアミンラウ リン酸		5	5		2.5		
トリエタノールアミンココ ナツツアルキルモノグリセ リドスルホネート				7.5			
カリウムココナツツ石ケン		5			20		
エタノール			10.0			5.0	
ナルコ 600*	2.0	2.5		0.5		1.0	
コアギュラントエード 225*		1.5	2.5	0.5		2.0	
錫2-ピリジンチオール- 1-オキサイド (平均粒子径7ミクロン)	1.0	0.5		2.0		0.1	
ジルコニウム2-ピリジン チオール-1-オキサイド (平均粒子径4ミクロン)		1.0	0.5		2.5		1.5
水			残余				

* 今迄にすでに定義されている。

上記組成物のおおのは、それらで洗われた表面
上に残留抗菌活性を与える。それはポリマー成分の
入つていない同様の組成で達成されるものよりも
実際上より大きな程度に与えられる。

実施例IVにおいては、ドデシルベンゼンスルホ
ン酸ナトリウムの代りにジステアリルジメチルア
ンモニウムクロライド、ステアリルジメチルベン
ジルアンモニウムクロライド、もしくはジコナ
ツツアルキルジメチルアンモニウムクロライドを
用いてもよく、その際ポリエチレンイミンによつ
て影響を受けるジルコニウム2-ピリジンチオー
ル-1-オキサイド粒子の改良された析出と維持
については何らの減少もみられない。

実施例IVにおいては、ココナツツアルキル(エ
トキシ)₃硫酸ナトリウムをプロピレンオキサイ
ドとプロピレングリュールの縮合で形成された
水性ベースとエチレンオキサイドとの縮合物で分子
量1600もの。もしくはオクチルエノール
とエチレンオキサイドとを1:15のモル比で用
いた縮合生成物で置き換えてよい。その場合実
際上等価の結果が得られる。

実施例 XI

本発明の好ましい実施態様を構成している抗菌
性ミルド(milled)棒状化粧洗浄剤は技術的に
よく知られた方法によつて以下のような組成で製
造される:

<u>重量部</u>	
トリウム	8.0
アルキル硫酸カリウム*	20.0
獸脂：ココナツツ脂肪酸80:20のマグネシウム石ケン	16.7
獸脂：ココナツツ脂肪酸80:20のナトリウム石ケン	32.4
無機塩（ナトリウムおよびカリウムの塩化物および硫酸塩）	9.2
3・4'・5-トリブロモサリチルアニリド（平均粒子径5ミクロン）	1.0
カチオン性ポリマー**	2.0
水およびその他のもの	10.7

* 実質上 2% - C₁₀、66% - C₁₂、23% - C₁₄、および 9% - C₁₆ の鎖長分布を有するココナツツアルコールの触媒還元により得られたアルコールの中間留分から誘導されたアルキル基。
 ** その置換された無水グリコール単位当たり 0.7 モルのエピクロロヒドリンと 0.7 モルのトリメチルアミンとの反応生成物とヒドロキシエチルセルロースエーテル（ヒドロキシエチル基の置換度 1.3 のもの）との反応によって生成した第4級アンモニウム置換ヒドロキシエチルセルロースエーテル、そしてこのポリマーは、0.002 のカチオン電荷密度と約 200000 ~ 230000 の範囲内の分子量を有している。

上記組成物で洗つた皮膚上への微粒子状抗菌剤 3・4'・5-トリブロモサリチルアニリドの析出と維持とカチオン性ポリマーの含まれていない対照組成物で起るより大きい。

3・4'・5-トリブロモサリチルアニリドの代りに 4 ミクロンの粒子の抗菌剤 3・4・4'-トリクロロカルバニリド； 4・4'-ジクロロ-3-(トリフルオロメチル)カルバニリド； ビス(2-

ヒドロキシ-3・5・6-トリクロロフェニル)メタン； および 4・4'-ジクロロ-3-(トリフルオロメチル)カルバニリドと 3・4'・5-トリブロモサリチルアニリドの 1:1 混合物を用いても上記棒状洗浄剤の組成と同じような棒状化粧剤が得られ、それぞれカチオン性ポリマーを含んでいない対照用組成物に比較して抗菌性粒子の析出と維持の改良が達成されている。
 ここで用いられた第4級アンモニウム置換セルロースエーテルポリマーの代りに以上のカチオン性ポリマーの 1 つを含む追加的棒状化粧用洗剤が実施例Ⅺにおけるようにして製造され得る：
 (1) すでに定義されたようなナルコライト (Nalcolyte) 605。
 (2) すでに定義されたようなコアギュラントエード 225。
 (3) すでに示されたようなコンダクティブポリマー-261。
 (4) 分子量 5000 でカチオン電荷密度 0.009 を有するような、ジメチル硫酸塩と実質上完全に第4級化されたポリビニルimidazole。
 (5) 分子量 1000000 でカチオン電荷密度 0.006 を有し、メチルホスフェートと実質上完全に第4級化されたポリ(ジメチルアミノニチルメタクリレート)。
 (6) 分子量 300000 でカチオン電荷密度 0.005 を有し、ジメチル硫酸塩と実質上完全に第4級化されたポリ(ジエチルアミノエチルメタクリレート)。
 これら各化粧用棒状洗浄剤はこれで洗つた後に皮膚上にポリマーの入つてない対照用化粧用洗浄剤で達成されるよりも相当大きな程度 3・4'・5-トリブロモサリチルアニリド微粒子の析出と維持を与える。

実施例 XⅪ

抗菌性粒状洗浄剤製品を通常の方法で以下の組成を有するように製造する：

25

26

重量部

アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (アルキル基は平均1~2個の炭素を有し、17.5 ポリブロビレンから誘導)	17.5
ナトリウムトリポリオフエート	49.75
硫酸ナトリウム	13.3
シリケートソリッド	7.0
3·4·4'一トリクロロカルバニド (平均粒子径は3ミクロン)	0.5
第4級化ポリビニルイミダゾール*	1.5
* ビニルイミダゾール単位の80%が硫酸ジメチルで第4級化されているようなポリビニルイミダゾールで分子量250000 およびカチオン電荷密度0.007を有して いるもの。	

重量部

黙脂: ココナツツ脂肪酸が50:50 のナトリウム石ケン	73.19
ココナツツ脂肪酸	7.30
コールドクリーム	1.10
無機塩(塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムおよびシリケートソリッド)	0.87
香 料	1.23
2-ヒドロキシ-4-ローオクトキシンベンゾン(粒子径10ミクロン)	2.50
カチオン性ポリマー*	3.00
その 他	0.81
水	10.00

* 実施例XIVと同じ。

この製品で洗濯された繊物は上記の処方と同じだがカチオン性ポリマーを含んでいない対照製品で洗濯された繊物よりも非常に多量の3·4·4'一トリクロロカルバニド粒子を残留させている。

前述の実施例のおおのは抗菌性微粒子状物質を含んでいる本発明の実施態様を記述している。今迄に明らかにされたように、その他の微粒子状物質の析出と維持もまたカチオンポリマーによつて増進せられる。以下の実施例は洗濯された表面上への析出と保持とによって機能を果している代表的微粒子状物質を含んでいる本発明による洗剤組成物を説明するものである。

化粧用棒状洗浄剤にはそれで洗うことによつて皮膚の上に析出し、有害な太陽光線に対しての保護を与えるような遮光剤もしくは紫外線吸収剤が含まれている。この目的のために棒状洗剤中に混合されることのできる適当な微粒子状紫外線吸収剤には、たとえば2-ヒドロキシ-4-ローオクトキシンベンゾン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2-カルボキシベンゾフェノンおよび2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンが含まれる。これらの物質は重量比で約1~約5%の範囲内の濃度で棒状石ケン処方に用いられる不溶性の微粒子状固体である。

実施例 XIV

紫外線吸収剤を含んでいる化粧用棒状石ケンを以下のように本発明にしたがつて処方する:

従来からの方法で用いられる際に、本実施例の化粧用棒状石ケンは洗濯された皮膚表面上に、ポリマーの含まれていない同一の組成のものによるよりも非常に大きな程度で微粒子状紫外線吸収剤(2-ヒドロキシ-4-ローオクトキシンベンゾフェノン)を析出させ維持される効果を与える。

2-ヒドロキシ-4-ローオクトキシンベンゾフェノンの代りにそれぞれ2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2-カルボキシベンゾフェノンおよび2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンを含んでいる化粧用棒状石ケンを上記のようにして製造する、そしてこのものは実質上等しい結果を与える。

実施例 XIV によつて処方された化粧用棒状石ケンは、200000の分子量と0.009のカチオン電荷密度を有し、硫酸ジメチルで実際上完全に4級化されたポリビニルイミダゾール; 250000の分子量と0.006のカチオン電荷密度を有する4級化されたポリ(β-ジメチルアミノメチルスチレン); およびJR-1 Lすなわち、100000~1000000の範囲内の分子量と0.004のカチオン電荷密度を有し、ユニオンカーバイト社によつて供給される第4級アンモニウム置換セルロース誘導体、を実施例中に用いたカチオン性ポリマーの代りに含ませて製造されてよい。そのようにして得た製品は微粒子析出および維持に關

して実施例XIVの製品と実質上等しい。

化粧用石ケンもしくは棒状洗浄剤中に必要に応じて混合されたその他の不溶性微粒子状物質はいわゆる「皮膚感触増進剤」("skin feel enhancers")を含んでいる。この物質は洗浄の過程において皮膚上へ粒子として析出されそして洗つた後で好ましい皮膚「感触」を造り出す。この物質はたとえばニコチン酸、タルクおよびシリコン、ダウーコーニングシリコンF-157のようなものを含んでいる。これら物質は重量比で約10%の程度で化粧用棒状処方中に必要に応じて混合される。

実施例 XV

実施例XIV中に述べたような棒状石ケン処方を2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノンをココナツ脂肪酸の代りにニコチン酸粒子(平均粒子径5ミクロン)に重量比1.02%で置き換えて製造する。このようにして得た組成物はカチオン性ポリマーを含まない同一組成物で達成されるよりもこの棒状石ケンで洗つた皮膚上に非常に多くのニコチン酸粒子を析出し維持させる。同様の結果はニコチン酸の代りにダウーコーニングシリコンF-157を用いた時に得られる。

螢光染料のような種々の不溶性繊物漂白剤もしくは光沢剤、およびたとえばウルトラマリンのような青味附着剤がこれらのものを含んでいる洗濯用洗浄剤製品で洗われた繊物上に粒子として析出する。このような物質は重量比で約1%までの濃度で厳しい性能の要求される洗濯用洗浄剤製品中で用いられてよい。

実施例 XVI

本発明にしたがつて微粒子状青味附着剤とカチオン性ポリマーを含んでいるビルダ含有(built)液状洗浄剤処方を次に示す。

重量部

3 (N-N-ジメチル-N-ココナツアンモニオ)-2-ヒドロキシプロパン-1-スルホネート	9.00
ターキートール12-P-12(12モルのエチレンオキサイドと1モルのドデシルフェノールの縮合物)	3.00
トリポタシウムメチレンジfosフォネット	26.00
ケイ酸ナトリウム(SiO ₂ :Na ₂ O=1.6:1)	3.00
トルエンスルホン酸カリウム	8.50
ナトリウム、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース	0.30
15 ウルトラマリンブルー(粒子径1.8ミクロン)	0.15
カチオン性ポリマー*	3.5
水	残余

* 約1000~500000の範囲内の分子量と0.005のカチオン電荷密度とを有し、硫酸ジメチルで完全に4級化されたポリ(ジエチルアミノエチルメタクリレート)

従来から的方法で白色の繊物を洗濯するのに用いる上記組成はカチオン性ポリマーを含まない同じ処方での生成物が用いられた時と比較して洗濯された繊物上に非常に多量のウルトラマリンブル

30 一粒子を析出し維持させる結果となる:

本発明を実施例とする幾つかの洗浄剤組成物を以下のように製造する。;

実施例	重量部		
	XVII	XVIII	XIX
ココナツツアルキルグリセリエーテルスルホン酸ナトリウム(約23%のジグリセリルと実際上残余はモノグリセリル)	25.0	25.0	25.0
獸脂アルキルグリセリルエーテルスルホン酸ナトリウム(約23%のジグリセリルと実際上残余はモノグリセリル); 獸脂アルキルは實質上饱和獸脂アルコールのものに相当し、約2% -C ₁₄ 、32% -C ₁₀ および66% -C ₁₈ を含む)	3.0	3.0	3.0
塩化ナトリウム	6.7	6.7	6.7
硫酸ナトリウム	3.3	3.3	3.3
N-ラウロイルサルコジンナトリウム	3.8	3.8	3.8
N-ココナツツアシルサルコジン	1.2	1.2	1.2
ココナツツ脂肪酸のジエタノールアミド	2.0	2.0	2.0
アセチル化ラノリン	1.0	1.0	1.0
N-トリクロロメチルメルカブト-4-シクロヘキセン-1-2-ジカルボキシイミド※	0.5	1.0	
N-(1-1-2-2-テトラクロロエチルスルフェニル)-シス-4-4-シクロヘキセン-1-2-ジカルボキシイミド※※	1.0		
ポリマー(1)	1.0		
ポリマー(2)	2.5		
ポリマー(3)	4.0		
水	-----	残余	-----

※ 平均粒子径 6.5 ミクロン

※※ 平均粒子径 10.0 ミクロン

上記実施例中のポリマー(1)は分子量2000000

およびカチオン電荷密度0.005を有し、硫酸ジメチルで完全に4級化されたポリ(ジェチルアミノニチルメタクリレート)である。

ポリマー(2)はJR-1L

ポリマー(3)はプリマフロックC-3

上記組成物のおおのは、これらポリマーを含まざりに処方された同様組成物よりもその中に含まれた微粒子状抗菌剤を非常に多く析出し維持することができる。

10 カチオン性ポリマーの存在下に粒子の析出と維持とを増強させる程度は以下のようにして行なわれたスライド粒子析出試験(Slide Particle Deposition test.)によつて示されている。

ふけに悩まされている個人の頭皮を集めて、清

15 澄なアクリル接着剤でスライドガラス上にのせる。このふけのスライドをポリエステル/木綿のきれいな白色の布で覆い、水で湿らし、そして柔らかい歯ブラシでこの布で覆われたスライドガラスをブラッシングすることで試験用洗浄剤組成物を用

20 いて洗うのだが、50回のこすりに対して洗浄剤組成物20gを用いる。次いでこのスライドを置かれている布とともに1分間すすぎ、次に布を除いて2分間すすぐ。用いられたすすぎ水は1分間当たり4ℓの流速の37℃の水道水である。次にこのスライドを乾燥させる。

この洗練したスライドをクロス偏光フィルターを用いて400倍の倍率で顕微鏡的に観測する。析出は析出していないのを0等級にし、期待される最大の析出を4等級にして0~4のスケールで

30 等級づける。各等級間は析出した粒子の密度と大体直線的に変化する。先ず各スライドの幾つかの領域に全ての数の等級をつけ、次いでそのスライドについての平均を析出等級の1/4に最も近いものとする。各試験において、各試験材料毎に3枚の

35 スライドを無差別に処理する。すべて等級づけと洗練は機械的基準で行なう。

本発明の種々のカチオン性ポリマーを重量比で2.0%と亜鉛2-ピリシンチオール-1-オキサイドを重量比で0.5%含有していること以外は実

40 施例Iの組成物に相当する洗浄剤組成物を上記の方法を用いてポリマーを含まない対照用組成物と比較して試験した。その結果を以下に示す。

31

ポリマー	析出		
	試験	対照	析出等級の改良度
ナルコライト 605	3.08	2.00	1.08
ブリマフロック C-3	3.08	2.00	1.08
コアギュラントエート 225	3.08	2.00	1.08
コンダクティブポリマー 261	3.08	1.75	1.33
JR-1L	3.08	2.00	1.08
PVI(1)	3.00	2.00	1.00
DMAEMA(2)	2.42	1.75	0.67
DEAEMA(3)	2.50	1.75	0.75

- (1) 5000～20000の分子量と0.009のカチオン電荷密度とを有し、硫酸ジメチルで実際上完全に4級化されたポリビニルイミダゾール。
- (2) 1000～5000000の分子量と0.006のカチオン電荷密度を有し、メチルフェオスマートで実際上完全に4級化されたポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート)。
- (3) 約1000～500000の範囲の分子量と0.005のカチオン電荷密度とを有し、硫酸ジメチルで実際上完全に4級化されたポリ(ジエチルアミノエチルメタクリレート)。

粒子の析出および維持の実質的な増進が同一物を含む洗浄剤处方中に代表的カチオン性ポリマーを含有することによつて効果があげられるということは明らかである。

技術に精通した者にてつては、本発明の概念は前述の説明中に特定に記載されたものに加えて広範な種類の不溶性もしくは難溶性の微粒子状物質にも適用され得るということは明らかである。たとえば、不溶性微粒子状の樹脂状物質上に吸着されている香料はそのものを含んでいる洗浄剤組成物で洗われた皮膚、織物およびその他の表面上に、ここに記述されているようなカチオン性ポリマーを前記組成中に含むことによつて、非常に多量に析出させることができる。

32

以上詳細に説明したが本発明を要約すれば次の通りである。

- (1) カチオン性ポリマーがその置換された無水ケルコース単位当り0.7モルのトリメチルアミンと0.7モルのエピクロルヒドリンとの反応生成物と、ヒドロキシエチル基での置換度が1.3であるようなヒドロキシエチルセルロースとの反応によつて形成された第4級アンモニウム置換セルロースエーテル誘導体であるような特許請求の範囲に記載の組成物。
- (2) ポリマーが実質上完全に4級化されたポリビニルイミダゾールであるような特許請求の範囲に記載の組成物。
- (3) ポリマーが実質上完全に4級化されたポリ(ジエチルアミノエチルメタクリレート)であるような特許請求の範囲に記載の組成物。
- (4) ポリマーが実質上完全に4級化されたポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート)であるような特許請求の範囲に記載の組成物。
- (5) ポリマーが実質上完全に4級化されたポリ(ジメチルアミノメチルスチレン)であるような特許請求の範囲に記載の組成物。
- (6) ポリマーがビニルベンゼントリメチルアンモニウムクロライドとアクリルアミドとの等モル量共重合体であるような特許請求の範囲に記載の組成物。
- (7) 微粒子状物質が2-ビリジンチオール-1-オキサイドの重金属塩であるような特許請求の範囲に記載の組成物。
- (8) 微粒子状物質が3・4・4-トリクロロカルバニリドであるような特許請求の範囲に記載の組成物。
- (9) 微粒子状物質が3・4'・5-トリプロモサリチルアニリドであるような特許請求の範囲に記載の組成物。
- (10) 微粒子状物質が4・4'-ジクロロー-3-(トリフォロオロメチル)カルバニリドであるような特許請求の範囲に記載の組成物。
- (11) 微粒子状物質がビス(2-ヒドロキシ-3・5・6-トリクロロフェニル)メタンであるような特許請求の範囲に記載の組成物。
- (12) ①約8～約12個の炭素原子および硫酸およびスルホン酸エステル基をその分子構造中に有しているアニオン性有機硫酸反応生成物、高級

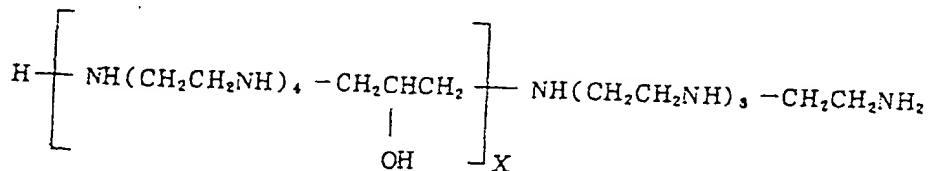
33

脂肪酸、およびアシル基が約10～約18個の炭素原子を含んでいるようなアシルサルコジホート、とから成る群中から選ばれたものの水溶性塩類を約2～約9.5%、②約2000～約3000000の範囲内の分子量と0.001以上のカチオン電荷密度とを有し、

(a) 第4級アンモニウム一置換セルロース誘導体。

(b) その分子構造の少なくとも30モル%が第4級化されたビニルイミダゾール、第4級化されたジエチルアミノエチルメタクリレート、第4級化されたジメチルアミノエチルメタクリレート、第4級化されたP-ジメチルアミノメチルスチレンモノマー単位、もしくはそれらの組合せから成っているようなポリマ

(c) その分子構造の少なくとも50モル%が次☆



を有するテトラエチレンベンタミンとエピクロロヒドリンとのポリマー、ここにXは74でにおいて21～42センチボイズの粘度を有するポリマーを生ずるのに充分な大きさの整数。

(e) コアギュラントエイド#225、および

(f) コンダクティブポリマー#261、

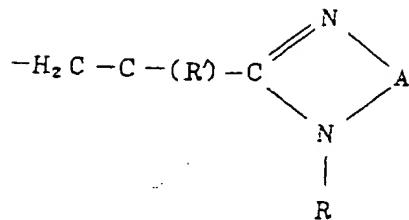
から成る群中より選ばれた水溶性カチオン性ポリマーを約0.25～4.0%、および③0.2～3.0ミクロンの平均直径を有し、それが附着した表面に望んでいる特性を附与することできること水に不溶もしくは難溶性の微粒子状物質を約0.1～約10.0%、とから成っている洗浄剤組成物。

(g) 微粒子状物質が、亜鉛2-ビリジンチオール

-1-オキサイド、3・4・4'-トリクロロカルバニリド、3・4'・5-トリプロモサリチルアニリド、4・4'-ジクロロ-3-(トリフルオロメチル)カルバニリド、ビス(2-ヒドロキシ-3・5・6-トリクロロフェニル)メタ

34

ののような構造の、



モノマー単位から成つている線状ポリマー、ここにAは隣接するN原子との間の鎖中に併びて少なくとも2つの炭素原子を有しているような(C_2-C_3)のアルキレン基であり、RおよびR'はおのおの水素もしくはメチル、

(d) 次の構造式

ン、N-トリクロロメチルメルカブト-4-シクロヘキセン-1・2-ジカルボキシミド、N-(1・1・2・2-テトラクロロエチルスルフエニル)-シス-4-シクロヘキセン-1・2-ジカルボキシミド、およびこれらの混合合から成る群から選ばれた抗菌剤であるような前記12項に記載の組成物。

(e) 微粒子状物質が皮膚に附着した時に改良された皮膚感触を与えるような物質である前記12項に記載の組成物。

(f) 微粒子状物質が繊物光沢剤であるような前記12項に記載の組成物。

特許請求の範囲

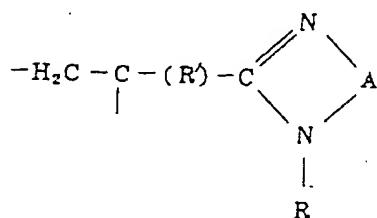
①有機表面活性剤；②約2000～3000000の範囲内の分子量と約0.001以上のカチオン電荷密度とを有し、以下の群、すなわち、

(a) 第4級アンモニウム一置換セルロースエーテル誘導体、

35

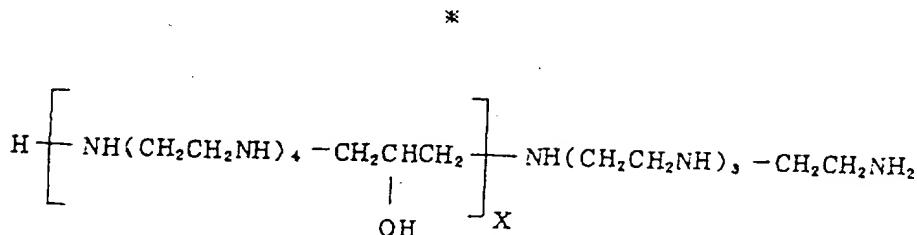
(b) その分子構造の少なくとも 30 モル%が第4級化されたビニルイミダゾール、第4級化されたジエチルアミノエチルメタクリレート、第4級化されたジメチルアミノエチルメタクリレート、第4級化されたp-ジメチルアミノメチルスチレンモノマー単位、もしくはそれらの組み合せ、であるようなポリマー。

(c) その分子構造の少なくとも 50 モル%が次の構造



* のモノマー単位から成つているような線状ポリアミン、ここに A は隣接する N 原子との間の鎖中に少なくとも 2 個の炭素原子が伸びているような (C_2-C_3) アルキレン基であり、R および R' はおのおの水素もしくはメチルである。

(d) 次の構造式



を有するテトラエチレンベンタミンとエピクロ 25 つて、

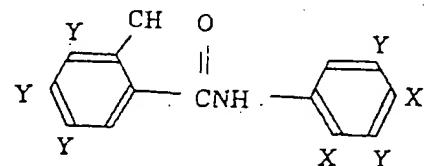
ロヒドリンとのポリマー、ここに X は 74 下で 21 ~ 42 センチボイスの粘度を有するポリマーを生ずるのに充分な大きさの整数、

(e) コアギュラントエード # 225 (米国カルゴン、カンパニーの製造する水溶性含窒素重合体 30 であるエピクロルヒドリンで鎖長した縮合ポリエチレンアミンであつて、分子量が約 30000 ~ 3000000、カチオン電荷密度が pH 7.0 の水溶液中で 0.001 以上ものである)、

(f) コンダクティブポリマー # 261 (米国カルゴン、カンパニーで製造する水溶性含窒素重合

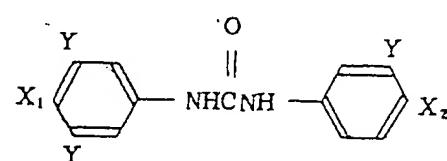
体であるポリ (N-N-ジメチル-3,5-メチレンビペリジニウムクロリド) であつて、分子量が約 30000 ~ 3000000、カチオン電荷密度が pH 7.0 の水溶液中で 0.001 以上ものである)、

から選ばれた水溶性のカチオン性窒素含有ポリマー；および③平均直径が 0.2 ~ 50 ミクロンの範囲にある水不溶性ないし難溶性の抗菌性物質であ



(X は水素またはハロゲン、Y は水素、ハロゲンまたはトリフルオルメチル)

(b) 下記一般式の置換カルボニリド類

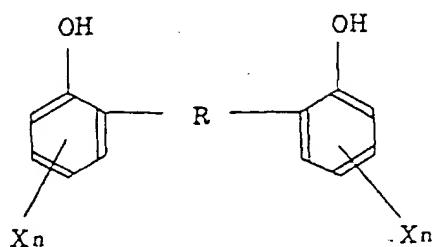


(Y は水素、ハロゲンまたはトリフルオルメチル、X₁ はハロゲンまたはエトキシ、X₂ は水

37

素またはハロゲン)

(c) 下記一般式の置換ビスフェノール類



(Xはハロゲン、nは1~3の整数、Rは炭素

38

数1~4のアルキレン基または二価のイオウ)、

(d) N-トリクロルメチルメルカブト-4-ーシクロヘキセン-1・2-ジカルボキシimid。

(e) N-(1・1・2・2-テトラクロルエチル
5 スルフエニル)-シス-4-ーシクロヘキセン-
1・2-ジカルボキシimid。

(f) 亜鉛、カドミウム、ズズ、およびジルコニウムの塩からなる群から選ばれる2-ビリジンチオール-1-オキサイドの重金属塩、および

10 (g) これらの組み合わせ、からなる群から選ばれたもの、

とから成つている洗浄剤組成物。